

03500.017520

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of:

HIDEO UKUDA

Application No.: 10/647,275

Filed: August 26, 2003

For: OPTICAL MATERIAL, AND OPTICAL ELEMENT, OPTICAL SYSTEM AND LAMINATED DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENT USING IT

) : Examiner: Not Yet Assigned

) : Group Art Unit: Not Yet Assigned

) : December 8, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

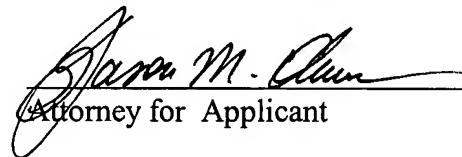
In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following foreign applications:

2002-254711, filed August 30, 2002; and

2003-194939, filed July 10, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicant

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 393107v1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年 8月30日
Date of Application:

出願番号 特願2002-254711
Application Number:

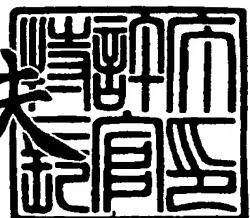
[ST. 10/C] : [JP 2002-254711]

出願人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2003年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 4784060
【提出日】 平成14年 8月30日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 G02B 5/18
G02B 27/42
G02B 13/18
G03B 7/20
【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置
【請求項の数】 21
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内
【氏名】 宇久田 秀雄
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100105289
【弁理士】
【氏名又は名称】 長尾 達也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 038379
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

()
【包括委任状番号】 9703875

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 d 線の屈折率 n_d とアッペ数 ν_d の関係が、

$$n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

であり、アッペ数 ν_d と 2 次分散 $\theta_{g,F}$ の関係が、

$$\theta_{g,F} \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$$

であることを特徴とする光学材料。

【請求項 2】 前記アッペ数 ν_d が 3.0 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学材料。

【請求項 3】 2 次分散 $\theta_{g,F}$ が 0.45 以下の無機微粒子を含む混合体からなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光学材料。

【請求項 4】 前記無機微粒子が ITO 微粒子であることを特徴とする請求項 3 に記載の光学材料。

【請求項 5】 少なくとも前記 ITO 微粒子とポリスチレンとを含む混合体からなることを特徴とする請求項 4 に記載の光学材料。

【請求項 6】 少なくとも前記 ITO 微粒子とポリ N-ビニルカルバゾールとを含む混合体からなることを特徴とする請求項 4 に記載の光学材料。

【請求項 7】 前記 ITO 微粒子の粒径が 2 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光学材料。

【請求項 8】 ITO であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光学材料。

【請求項 9】 光開始剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光学材料。

【請求項 10】 前記光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシルーフェニル-ケトンであることを特徴とする請求項 9 に記載の光学材料。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学材料を用いて形成されていることを特徴とする光学素子。

【請求項 12】 少なくとも 2 種類の分散の異なる材料からなる複数の層を

積層した回折光学素子において、前記複数の層のうちの少なくとも一つの層に d 線の屈折率 n_d とアッペ数 ν_d の関係が、

$$n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

であり、アッペ数 ν_d と 2 次分散 $\theta_{g,F}$ の関係が、

$$\theta_{g,F} \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$$

である材料を用いたことを特徴とする回折光学素子。

【請求項 13】 前記材料はアッペ数 ν_d が 30 以下であることを特徴とする請求項 12 に記載の回折光学素子。

【請求項 14】 前記材料は 2 次分散 $\theta_{g,F}$ が 0.45 以下の無機微粒子を含む混合体からなることを特徴とする請求項 12 または請求項 13 に記載の回折光学素子。

【請求項 15】 前記無機微粒子が ITO 微粒子であることを特徴とする請求項 14 に記載の回折光学素子。

【請求項 16】 前記材料は少なくとも前記 ITO 微粒子とポリスチレンとを含む混合体からなることを特徴とする請求項 15 に記載の回折光学素子。

【請求項 17】 前記材料は少なくとも前記 ITO 微粒子とポリ N-ビニルカルバゾールとを含む混合体からなることを特徴とする請求項 15 に記載の回折光学素子。

【請求項 18】 前記 ITO 微粒子の粒径が 2 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の回折光学素子。

【請求項 19】 前記材料が ITO であることを特徴とする請求項 12 または請求項 13 に記載の回折光学素子。

【請求項 20】 請求項 11 に記載の光学素子、または請求項 12 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

【請求項 21】 請求項 11 に記載の光学素子、または請求項 12 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の回折光学素子を有する光学系と、該光学系が形成する像を受ける固体撮像素子を備えることを特徴とする撮影装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置に関し、特に光の波長の違いによる屈折率の差（分散）が大きな光学材料及びその材料が好適に用いられる複数の層を積層した回折光学素子に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来より屈折系のみによって構成される光学系においては、分散特性の異なる硝材を組み合わせることによって色収差を減らしている。例えば、望遠鏡等の対物レンズでは分散の小さい硝材を正レンズ、分散の大きい硝材を負レンズとし、これらを組み合わせて用いることで軸上に現れる色収差を補正している。この為、レンズの構成、枚数が制限される場合や使用される硝材が限られている場合などでは、色収差が十分に補正することは出来ないことがあった。

【0003】

硝材の組み合わせにより色収差を減じる方法に対して、レンズ面やあるいは光学系の一部に回折作用を有する回折格子を設けた回折光学素子を用いて色収差を減じる方法がS P I E V o l . 1 3 5 4 I n t e r n a t i o n a l L e n s D e s i g n C o n f e r e n c e (1 9 9 0) 等の文献により開示されている。

これは、光学系中の屈折面と回折面とでは、ある基準波長の光線に対する色収差の出方が逆方向になるという物理現象を利用したものである。

さらに、このような回折光学素子は、その回折格子の周期的構造の周期を変化させることで非球面レンズ的な効果を持たせることができ収差の低減に大きな効果がある。

【0004】

ここで、屈折面と回折面の光線の偏向（折り曲げ）作用を比較すると、屈折面では1本の光線は屈折後も1本の光線であるのに対し、回折面では1本の光線が回折されると、各次数に光が複数に分かれてしまう。

そこで、レンズ系として回折光学素子を用いる場合には、使用波長領域の光束が特定次数（以後、段計次数とも言う）に集中するように格子構造を決定する必

要がある。特定の次数に光が集中している場合では、それ以外の回折光の光線の強度は低いものとなり、強度が0の場合にはその回折光は存在しないものとなる。

そのため、その特長を發揮させるには、設計次数の光線の回折効率を十分に高くすることが必要になる。また、設計次数以外の回折次数をもった光線（不要回折光）が存在する場合は、設計次数の光線とは異なる位置に結像することになるため、フレア光となる。

【0005】

このような回折効率の低下を減少できるようにした従来技術に関する構成が、特開平9-127321号公報、特開平9-127322号公報、特開平11-044808号公報、特開平11-044810号公報等に提示されている。これらの公報に開示された例では、回折格子を構成する材料と格子厚を適切に選ぶことで、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成となっている。

具体的には、基板上に複数の光学材料（層）を積層し、互いに異なる光学材料の境界面の少なくとも1つにレリーフパターン（階段形状、キノフォーム等）を形成して成る回折光学素子（積層型回折光学素子）を開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記した特開平9-127321号公報、特開平9-127322号公報、特開平11-044808号公報、特開平11-044810号公報のいずれのものにおいても、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成を得るために、相対的に低分散の材料と高分散の材料の組み合わせを用いている。

具体的には、例えば特開平9-127321号公報の場合はBMS81 ($n_d = 1.64$, $\nu_d = 60.1$: オハラ製) とプラスチック光学材料PC ($n_d = 1.58$, $\nu_d = 30.5$: 帝人化成)、特開平9-127322号公報の場合はLaL14 ($n_d = 1.6968$, $\nu_d = 55.5$: オハラ製)、アクリル樹脂 ($n_d = 1.49$, $\nu_d = 57.7$)、Cytosp ($n_d = 1.34149$, $\nu_d = 93.8$: 旭硝子製)、PC ($n_d = 1.58$, $\nu_d = 30.5$: 帝人化成)、特開平11-044808号公報及び特開平11-044810号公報の場合はC0

01 ($n_d = 1.5250$, $\nu_d = 50.8$: 大日本インキ製)、プラスチック光学材料PC ($n_d = 1.58$, $\nu_d = 30.5$: 帝人化成)、PS ($n_d = 1.5918$, $\nu_d = 31.1$)、PMMA ($n_d = 1.4917$, $\nu_d = 57.4$)、BMS81 ($n_d = 1.64$, $\nu_d = 60.1$: オハラ製)、等を用いている。

【0007】

発明者らが回折光学素子の光学性能を更に向上させるため、光学材料として市販、もしくは研究開発されている光学材料を調べたところ、図1の様な分布となっていた。

上記した特開平9-127321号公報、特開平11-044808号公報等に記載の積層型回折光学素子の材料も、図1の分布内にあてはまる。

しかしながら、位相型の回折格子を設けた回折光学素子においては、光の入射角（画角）が大きい場合、その形状に起因して不要回折光が発生し、フレア光やゴーストとなるという問題が生じる。そのため画角を広げるには、従来の光学材料よりもより分散の大きな材料を用いて、積層型回折光学素子の回折部分の厚み（回折格子の高さの和）を極力薄くすることが必要となる。

【0008】

また、現在知られている材料を用いた積層型回折光学素子においては、図2に示すような回折効率の波長依存性に関しても未だ改善の余地が残されている。

【0009】

そこで、本発明は、良好な光学性能を実現できる材料、特に回折効率の波長依存性を更に改善する上で好ましい光学材料を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、つぎの(1)～(21)のように構成した光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置を提供するものである。

(1) d線の屈折率 n_d とアッベ数 ν_d の関係が、

$$n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

であり、アッベ数 ν_d と2次分散 θ_g 、Fの関係が、

$$\theta_g, F \leq -2 \times 10^{-3} v_d + 0.59$$

であることを特徴とする光学材料。

(2) 前記アッペ数 v_d が 30 以下であることを特徴とする上記 (1) に記載の光学材料。

(3) 2 次分散 θ_g, F が 0.45 以下の無機微粒子を含む混合体からなることを特徴とする上記 (1) または上記 (2) に記載の光学材料。

(4) 前記無機微粒子が ITO 微粒子であることを特徴とする上記 (3) に記載の光学材料。

(5) 少なくとも前記 ITO 微粒子とポリスチレンとを含む混合体からなることを特徴とする上記 (4) に記載の光学材料。

(6) 少なくとも前記 ITO 微粒子とポリ N-ビニルカルバゾールとを含む混合体からなることを特徴とする上記 (4) に記載の光学材料。

(7) 前記 ITO 微粒子の粒径が 2 ~ 50 nm であることを特徴とする上記 (4) ~ (6) のいずれかに記載の光学材料。

(8) ITO であることを特徴とする上記 (1) または上記 (2) に記載の光学材料。

(9) 光開始剤を含むことを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の光学材料。

(10) 前記光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニル-ケトンであることを特徴とする上記 (9) に記載の光学材料。

(11) 上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の光学材料を用いて形成されていることを特徴とする光学素子。

(12) 少なくとも 2 種類の分散の異なる材料からなる複数の層を積層した回折光学素子において、前記複数の層のうちの少なくとも一つの層に d 線の屈折率 n_d とアッペ数 v_d の関係が、

$$n_d > -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$$

であり、アッペ数 v_d と 2 次分散 θ_g, F の関係が、

$$\theta_g, F \leq -2 \times 10^{-3} v_d + 0.59$$

である材料を用いたことを特徴とする回折光学素子。

(13) 前記材料はアッペ数 ν_d が 3.0 以下であることを特徴とする上記(12)に記載の回折光学素子。

(14) 前記材料は2次分散 $\theta_{g,F}$ が 0.45 以下の無機微粒子を含む混合体からなることを特徴とする上記(12)または上記(13)に記載の回折光学素子。

(15) 前記無機微粒子がITO微粒子であることを特徴とする上記(14)に記載の回折光学素子。

(16) 前記材料は少なくとも前記ITO微粒子とポリスチレンとを含む混合体からなることを特徴とする上記(15)に記載の回折光学素子。

(17) 前記材料は少なくとも前記ITO微粒子とポリN-ビニルカルバゾールとを含む混合体からなることを特徴とする上記(15)に記載の回折光学素子。

(18) 前記ITO微粒子の粒径が 2 ~ 50 nm であることを特徴とする上記(15)～(17)のいずれかに記載の回折光学素子。

(19) 前記材料がITOであることを特徴とする上記(12)または上記(13)に記載の回折光学素子。

(20) 上記(11)に記載の光学素子、または上記(12)～(19)のいずれかに記載の回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

(21) 上記(11)に記載の光学素子、または上記(12)～(19)のいずれかに記載の回折光学素子を有する光学系と、該光学系が形成する像を受ける固体撮像素子を備えることを特徴とする撮影装置。

【0011】

【発明の実施の形態】

上記したように、光学材料としてアッペ数 ν_d と2次分散(部分分散比) $\theta_{g,F}$ の関係が

$$\theta_{g,F} \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$$

を満足するもの用いることにより、屈折及び回折光学素子、特に積層型回折光学素子において、設計次数における可視域全域の回折効率が 98% 高性能化を図ることが可能となるが、それは発明者らのつぎのような知見に基づくものである

屈折率は通常、短波長側で急激に変化する。その為、設計屈折率に対し差が発

生する。その結果、設計回折次数に対する回折効率の低下が観測される。

この様な物質の波長分散の急激な変化は屈折率の2次分散 $\theta_{g,F} = (n_g - n_F) / (n_F - n_c)$ であらわすことが出来る。これを図3に示す。これまでのところ、d線の屈折率 n_d とアッペ数 ν_d の関係が $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の材料において、アッペ数 ν_d と2次分散 $\theta_{g,F}$ の関係が $\theta_{g,F} \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$ である光学材料は見出されていないが、発明者らのつぎのような検討の結果、このような材料を用いることにより、回折効率がより改善されることが見出された。

【0012】

発明者らは以前からアッペ数の小さな無機酸化物を調査しており、その調査の結果、具体的なものとして TiO_2 ($n_d, \nu_d = 2.2652, 11.8$) , Nb_2O_5 ($n_d, \nu_d = 2.367, 14.0$) , ITO ($n_d, \nu_d = 1.8581, 5.53$) , Cr_2O_3 ($n_d, \nu_d = 2.2178, 13.4$) , $BaTiO_3$ ($n_d, \nu_d = 2.4362, 11.3$) 等を挙げることができる。

【0013】

その中において、ITOは他の物質と比較して、異常に小さな値を示す。

ITOは通常の物質と異なり導電性によるフリーキャリアが屈折率に影響を与えており、図4の様に通常の電子遷移による短波長域での屈折率の変化およびフリーキャリアによる赤外域の分散が加わる。このことによりアッペ数が5.53という異常に大きな屈折率の波長依存性を示す。

【0014】

また、電子遷移による分散は可視域においては短波長側で急激に変化する。それに対し、フリーキャリアによる分散は可視域においては長波長側でその変化が急激となる。その二つの影響が組み合わさることにより、屈折率の2次分散 $\theta_{g,F}$ は通常に較べ小さな物となる。実施例ではITOを用いるがこれに限定するものではない。例えば、透明でフリーキャリアの影響が予想される SnO_2 及びATO(アンチモンをドーピングした SnO_2)及び ZnO 等もその候補として挙げられる。

【0015】

ITOは、透明電極を構成する材料であり、通常、液晶表示素子、EL素子等、他の用途として赤外線遮蔽素子、紫外線遮断素子に用いられ、厚みも50～500nmの範囲に限られ、回折光学素子に用いた例は存在しない。その為、発明者らは真空成膜して形状を整えることにより、上記課題を達成している。

【0016】

発明者らは以前、特開2001-74901号公報において、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の限定された領域でITO微粒子を用いた事があり、再確認したところ、回折効率の改善が確認された。

現在、積層型回折光学素子の設計技術が進み、 $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の材料を用いることが可能となった。その為、発明者らはプロセスが容易な点から上記、ITO微粒子とポリマーの $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の特性の混合物を用いることにより、容易、かつ、屈折率の直線性 θ_g , $F \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$ の材料を用いることにより回折効率を改善した回折光学素子を提供するものである。

【0017】

【実施例】

以下に、本発明の実施例について説明する。

【実施例1】

実施例1においては、平均粒径10nmのITO微粒子を2.5w%分散（散在）させたクロロホルム溶液100gに、スチレンモノマー12gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.15gとを添加した後、クロロフォルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Aとした。

【0018】

図5に示す様に、金型上に上記UV硬化前駆体Aをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で20000mJ/cm²（100mW/cm² 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。

また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Aの硬化物の光学特性は（ n_d , ν_d , θ_g , $F = 1.606, 22.7, 0.495$ ）であった。

そして、もう一つの物質として、光学特性が (n_d , $\nu_d = 1.513$, 51.0) の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス(BK7)で押さえ込み、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、離型して回折素子形状(回折素子II)を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ、図7に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは $80\mu\text{m}$ である。このようにして作製された回折部分の総厚は $24\mu\text{m}$ となる。

図8に入射角度 0° における設計次数(ここでは+1次)の回折光の回折効率を示す。 $400\sim700\text{nm}$ の領域において99%以上になっており良好な値を示す。

【0019】

(比較例1)

比較例1においては、実施例1と異なり、回折素子Iの材料を光学特性(n_d , ν_d , $\theta_{g,F} = 1.636$, 22.8, 0.697)の光硬化樹脂に代え、図9に示す様に金型に流しこみ、ガラス(BK7)で押さえ込み、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、離型して回折素子形状(回折素子I)を作製した。

【0020】

そして、もう一つの物質として光学特性が (n_d , $\nu_d = 1.513$, 51.0) の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス(BK7)で押さえ込み、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、離型して回折素子形状(回折素子II)を作製した。

【0021】

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図10に示す様な積層型回折光学素子を作製した。このようにして作製された回折部分の層厚は $17.06\mu\text{m}$ となる。

図11に入射角度 0° における設計次数の回折光の回折効率を示す。波長 $400\sim700\text{nm}$ の領域において、波長 400nm で回折効率97%、波長 500nm で98.3%、波長 700nm で95.3%であり、実施例1に較べ回折効

率の低下が見られる。

【0022】

[実施例2]

実施例2においては、平均粒径10nmのITO微粒子を5.0w%分散させたクロロホルム溶液100gに、スチレンモノマーを12gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニルーケトン0.15g添加した後、クロロフォルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Bとした。

【0023】

図12に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Bをのせ、そこにガラス(BK7)の平板で押さえ込み、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で20000mJ/cm²(100mW/cm²2200秒)照射した。その後、離型して回折素子形状(回折素子I)を作製した。また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Bの硬化物の光学特性は(n_d, ν_d, θ_g, F=1.620, 18.2, 0.442)であった。

【0024】

そして、もう一つの物質として光学特性が(n_d, ν_d=1.513, 51.0)の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス(BK7)で押さえ込み、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で3000mJ/cm²照射した後、離型して回折素子形状(回折素子II)を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図13に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは80μmである。このようにして作製された回折部分の総厚は18.67μmとなる。

図14に入射角度0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。400~700nmの領域において99.3%以上になっており良好な値を示す。

【0025】

[実施例3]

実施例3においては、平均粒径10nmのITO微粒子を6.0w%分散させたクロロホルム溶液200gに、スチレンモノマー12gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニルーケトン0.15gとを添加した後、クロロフ

オルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Cとした。

【0026】

図15に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Cをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で 20000mJ/cm^2 （ 100mW/cm^2 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Cの硬化物の光学特性は（ n_d , ν_d , $\theta_{g,F}$
 $= 1.648, 13.3, 0.385$ ）であった。

【0027】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ n_d , $\nu_d = 1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で 3000mJ/cm^2 照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図16に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは $80\mu\text{m}$ である。このようにして作製された回折部分の総厚は $13.21\mu\text{m}$ となる。

図17に入射角度 0° における設計次数の回折光の回折効率を示す。 $400\sim700\text{nm}$ の領域において 99.5% 以上になっており良好な値を示す。

【0028】

（比較例2）

比較例2においては、図18に示す様に金型上に光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニル-ケトン1%を添加したN-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）をのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと 70°C に保った状態でUV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で 20000mJ/cm^2 （ 100mW/cm^2 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。

【0029】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ n_d , $\nu_d = 1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込

み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/cm²照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。また、同一の条件のUV照射条件で作成した硬化物の光学特性は（n_d, ν_d, θ_{g,F}=1.699, 17.4, 0.694）であった。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図19に示す様な積層型回折光学素子を作製した。このようにして作製された回折部分の総厚は11.8μmとなる。

図20に入射角度0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。波長400～700nmの領域において、波長400nmで回折効率95%、500nmで98.4%、700nmで95.4%であり、実施例3に較べ回折効率の低下が見られる。

【0030】

[実施例4]

実施例4においては、平均粒径10nmのITO微粒子を6w%分散させたクロロホルム溶液100gに、N-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）11gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニル-ケトン0.15gとを添加した後、クロロフォルムを減圧して、除去したものをUV硬化前駆体Dとした。

【0031】

図21に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Dをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと70℃に保った状態でUV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で20000mJ/cm²（100mW/cm² 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Dの硬化物の光学特性は（n_d, ν_d, θ_{g,F}=1.716, 13.3, 0.548）であった。

【0032】

そして、もう一つの物質として光学特性が（n_d, ν_d=1.513, 51.0）の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/

cm^2 照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図22に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは $80\ \mu\text{m}$ である。このようにして作製された回折部分の総厚は $10.39\ \mu\text{m}$ となる。

図23に入射角度 0° における設計次数の回折光の回折効率を示す。 $400\sim700\ \text{nm}$ の領域において 97.5% 以上になっており良好な値を示す。

【0033】

[実施例5]

実施例5においては、平均粒径 $10\ \text{nm}$ のITO微粒子を $6\ \text{w\%}$ 分散させたクロロホルム溶液 $200\ \text{g}$ に、N-ビニルカルバゾール（東京化成工業製） $12\ \text{g}$ と光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシリーフェニル-ケトン $0.12\ \text{g}$ とを添加した後、クロロフォルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Eとした。

図24に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Eをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと 70°C に保った状態でUV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で $20000\ \text{mJ/cm}^2$ （ $100\ \text{mW/cm}^2$ 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Eの硬化物の光学特性は（ $n_d, \nu_d, \theta_g, F = 1.729, 11.5, 0.489$ ）であった。

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d, \nu_d = 1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図6に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で $3000\ \text{mJ/cm}^2$ 照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図25に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは $80\ \mu\text{m}$ である。このようにして作製された回折部分の総厚は $9.60\ \mu\text{m}$ となる。

図26に入射角度 0° における設計次数の回折光の回折効率を示す。 $400\sim700\ \text{nm}$ の領域において 98% 以上になっており良好な値を示す。

【0034】

[実施例 6]

実施例 6においては、図 27に示す様な金型上に 1%光開始剤 1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンを添加したメタクリル酸メチルをのせ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/cm²照射した後、離型してPMMAによる回折素子形状 I型を作製した。

その後、真空度 2×10^{-4} Pa でITOを2μm成膜した。その後、研磨することによりニュートン線 1 本以下の平面にした後、シランカップリング剤によりガラス板に接着させた。その後、メチルイソブチルケトン溶媒につけることにより、硬化したPMMAを溶解させ、ITOの回折素子形状（回折素子 I）を作製した。同一の条件で作成したITOの光学特性は（n_d, ν_d, θ_{g,F}=1.857, 5.7, 0.291）であった。

【0035】

そして、もう一つの物質として光学特性が（n_d, ν_d=1.513, 51.0）の光硬化樹脂を図 6に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/cm²照射した後、離型して回折素子形状（回折素子 II）を作製した。

回折素子 I と回折素子 II に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図 28に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは80μmである。このようにして作製された回折部分の総厚は6.22μmとなる。

図 29に入射角度 0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700nmの領域において 99.5%以上になっており良好な値を示す。

【0036】

【発明の効果】

本発明によれば、良好な光学特性が実現でき、特に回折光学素子に適用した場合に回折効率の波長依存性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来の光学材料における光学ガラス、ポリマーの屈折率、アッベ数分布を示す

図。

【図 2】

PVCZを用いた多層回折光学素子の回折効率を示す図。

【図 3】

光学硝子、ポリマーの屈折率分散と2次分散の相関を示す図。

【図 4】

ITOの屈折率の2次分散が小さい原因を示す図。

【図 5】

本発明の実施例1における光学素子の成形材料としてUV硬化前駆体Aを用いてUV硬化成形をする際の説明図。

【図 6】

本発明の各実施例における($n_d, \nu_d = 1.513, 51.0$)の光硬化樹脂の光重合成形を説明するための図。

【図 7】

実施例1におけるUV硬化前駆体Aの硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 8】

実施例1において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図 9】

比較例1における光学素子の成形材料としてUV硬化樹脂($n_d, \nu_d, \theta_g, F = 1.636, 22.8, 0.697$)をUV硬化成形する際の説明図。

【図 10】

比較例1における($n_d, \nu_d, \theta_g, F = 1.636, 22.8, 0.697$)のUV硬化樹脂物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 11】

比較例1において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図 12】

本発明の実施例 2 における光学素子の成形材料として UV 硬化前駆体 B を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 1 3】

実施例 2 における UV 硬化前駆体 B の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 1 4】

実施例 2 において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図 1 5】

本発明の実施例 3 における光学素子の成形材料として UV 硬化前駆体 C を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 1 6】

実施例 3 における UV 硬化前駆体 C の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 1 7】

実施例 3 において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図 1 8】

比較例 2 において光学素子の成形材料として PVCZ を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 1 9】

比較例 2 において PVCZ 用いた多層回折光学素子を示す図。

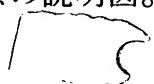
【図 2 0】

比較例 2 において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図 2 1】

本発明の実施例 4 における光学素子の成形材料として UV 硬化前駆体 D を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 2 2】



実施例4においてUV硬化前駆体Dの硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図23】

実施例4において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図24】

本発明の実施例5における光学素子の成形材料としてUV硬化前駆体Eを用いてUV硬化成形をする際の説明図。

【図25】

本発明の実施例5においてUV硬化前駆体Eの硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図26】

実施例5において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【図27】

本発明の実施例6においてITOによる回折格子Iを作成をする際の説明図。

【図28】

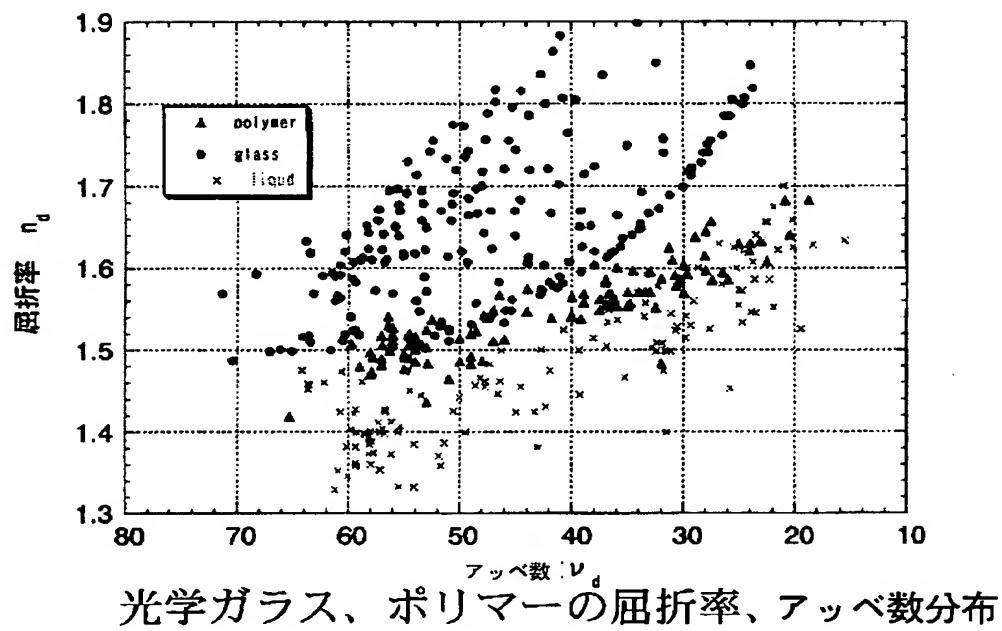
実施例6においてITO用いた多層回折光学素子を示す図。

【図29】

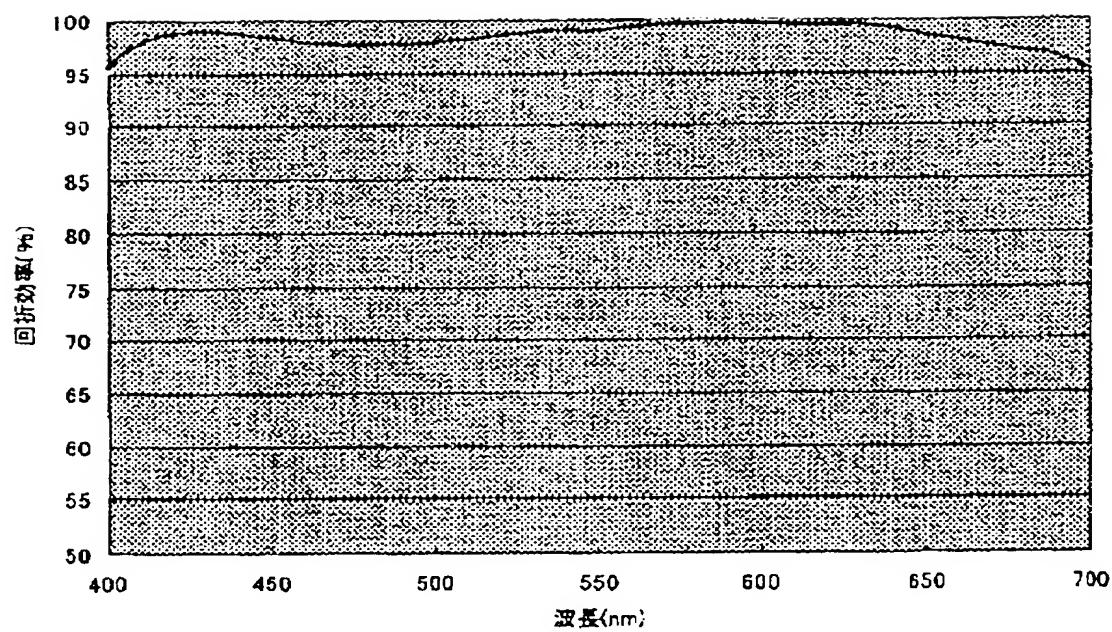
実施例6において作製された多層回折光学素子における一次回折光強度を示す図。

【書類名】 図面

【図1】

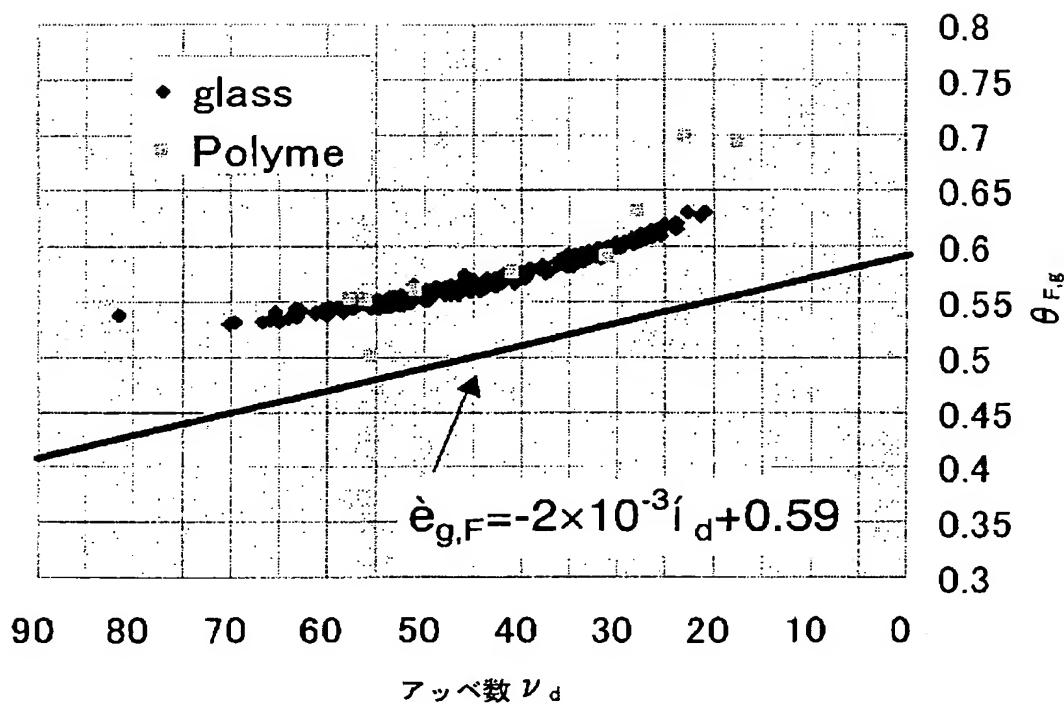


【図 2】



PVCZ を用いた多層光学素子の回折効率

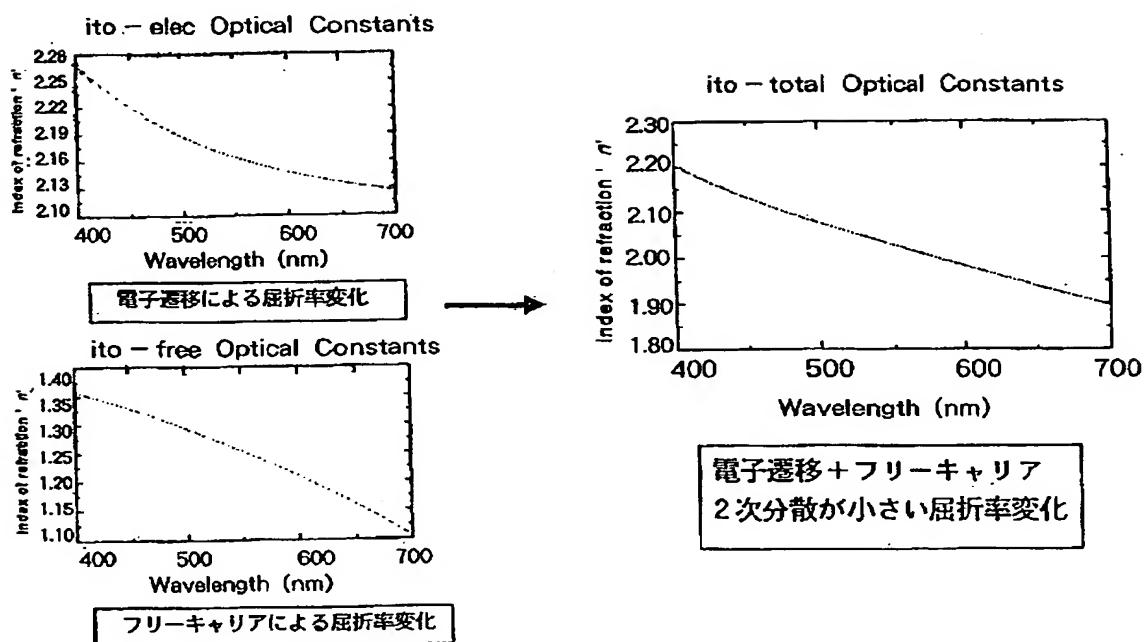
【図 3】



【図4】

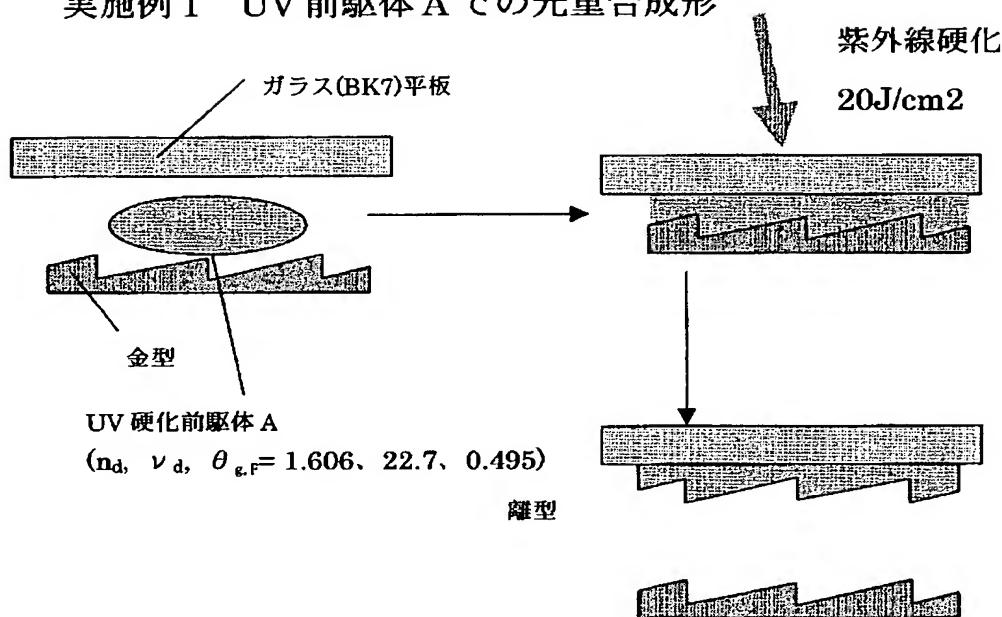
ITOの θ_{gF} が小さい原因

電子遷移とフリーキャリアの影響



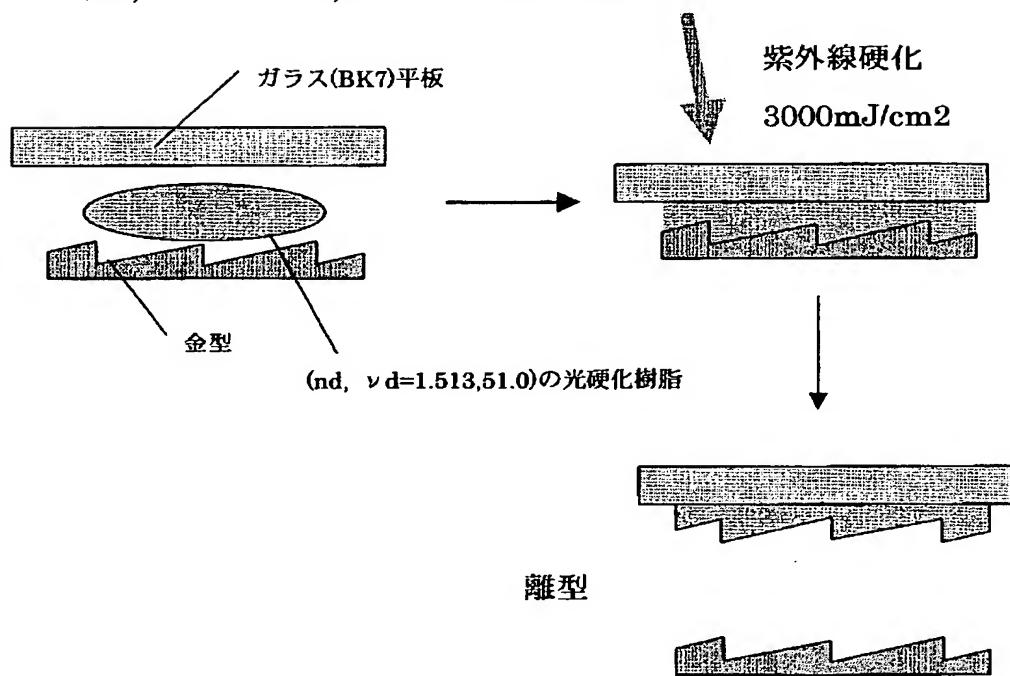
【図5】

実施例1 UV前駆体Aでの光重合成形



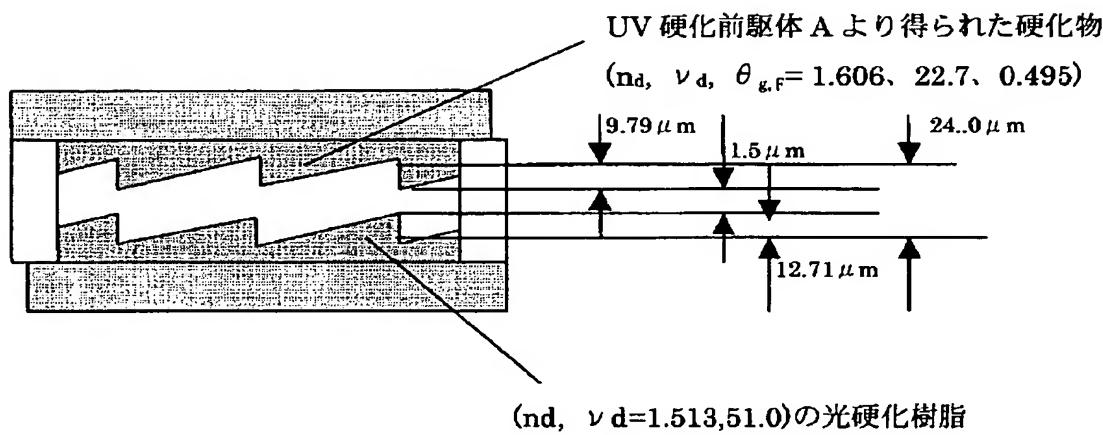
【図 6】

(nd, ν d=1.513,51.0)の光硬化樹脂の光重合成形

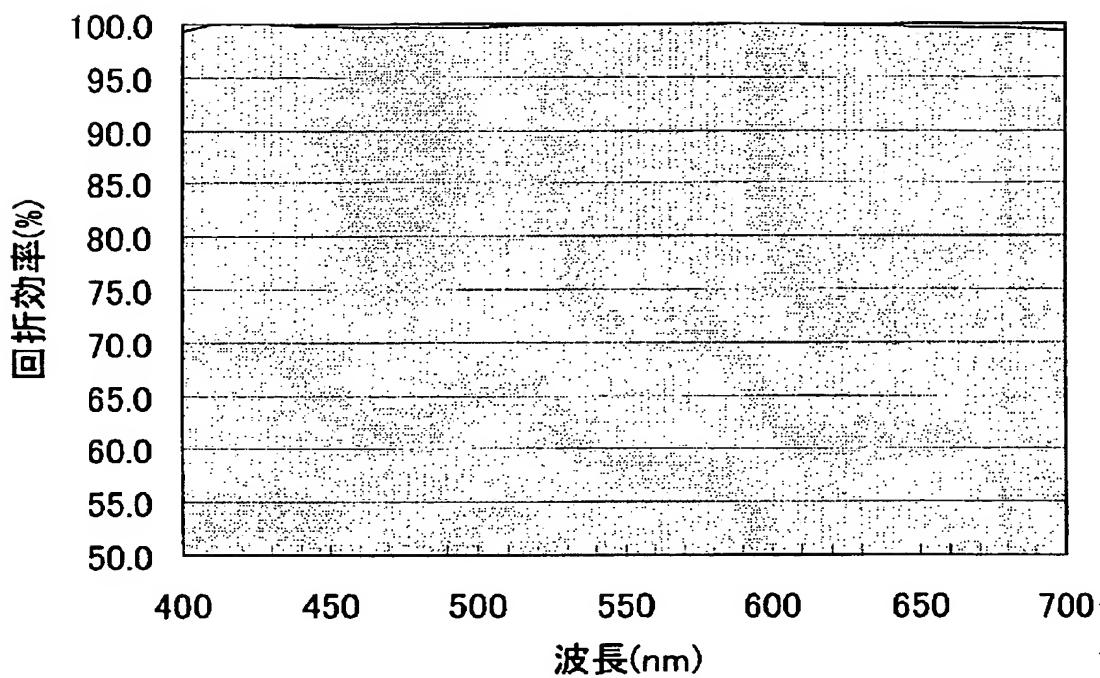


【図 7】

UV 硬化前駆体 A 硬化物を用いた回折光学素子



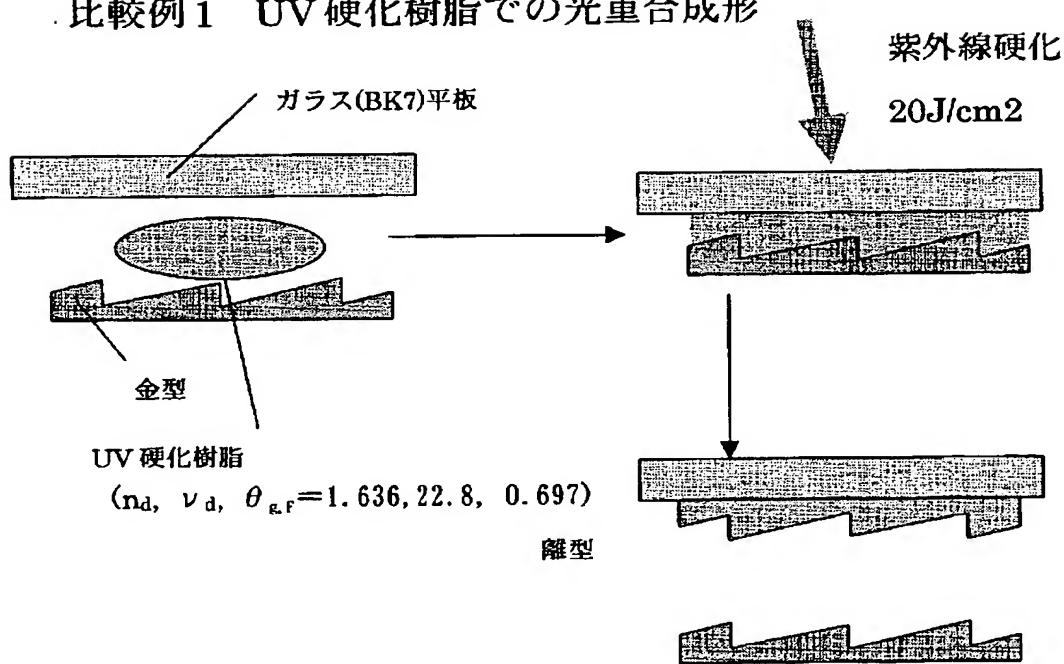
【図 8】



実施例 1 の多層光学素子の回折効率

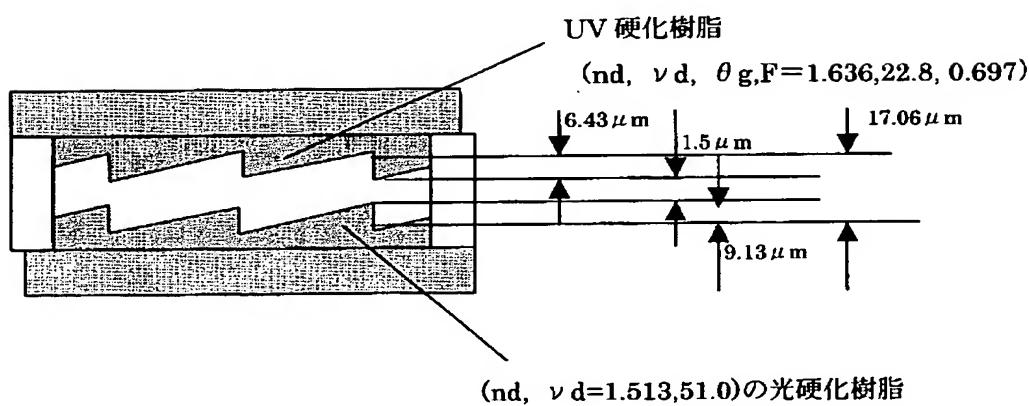
【図9】

比較例1 UV硬化樹脂での光重合成形

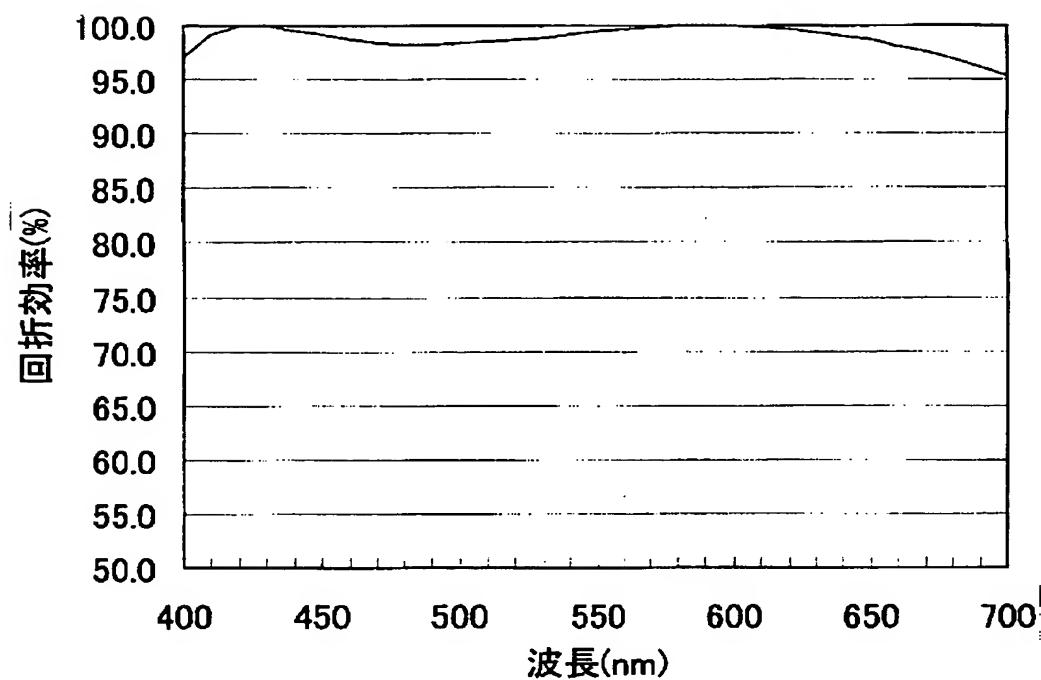


【図10】

UV硬化樹脂物を用いた回折光学素子



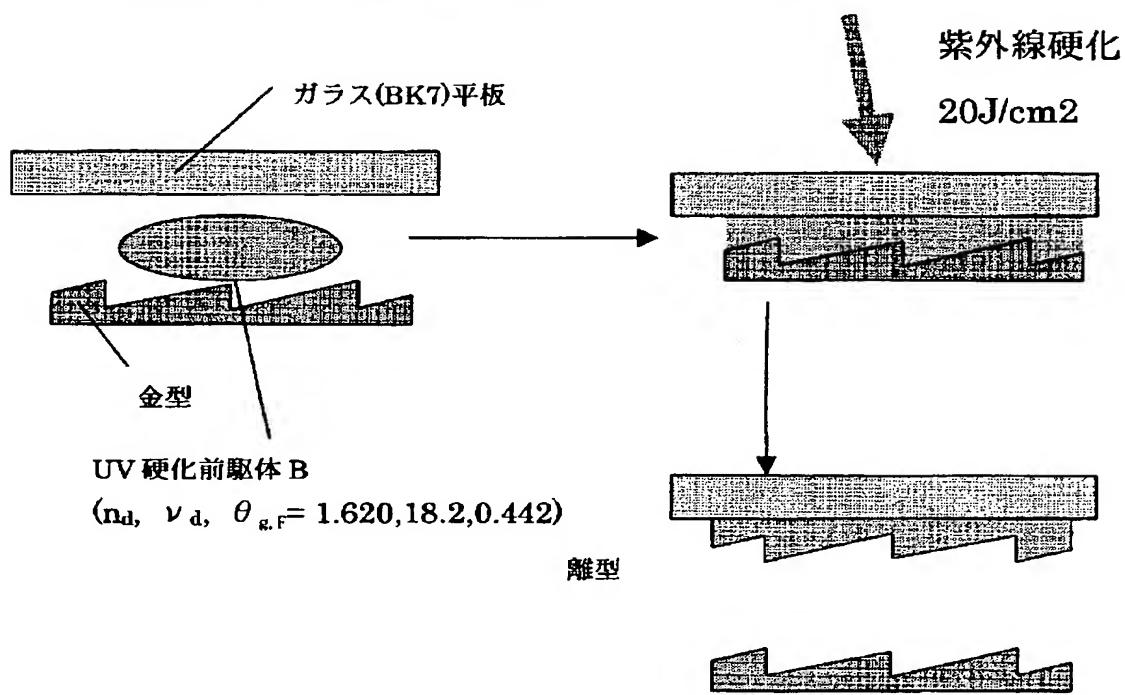
【図11】



比較例 1 の多層光学素子の回折効率

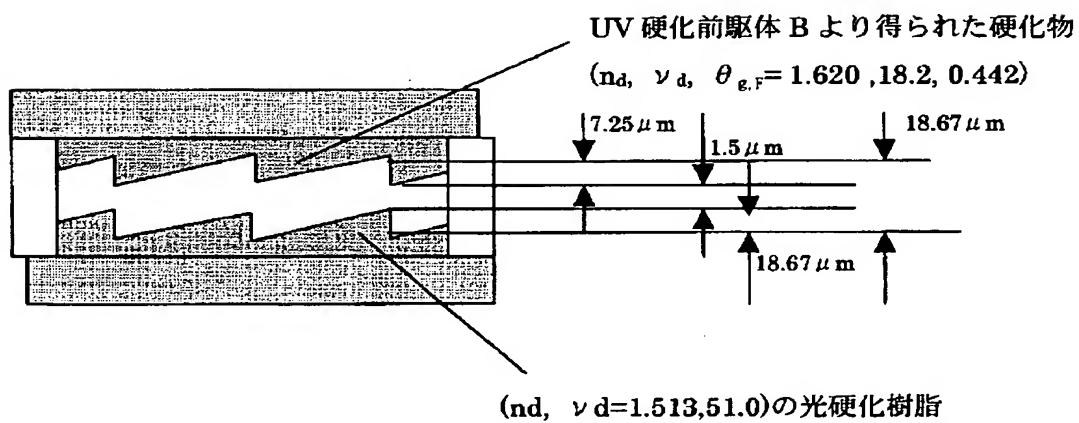
【図12】

実施例2 UV前駆体Bでの光重合成形

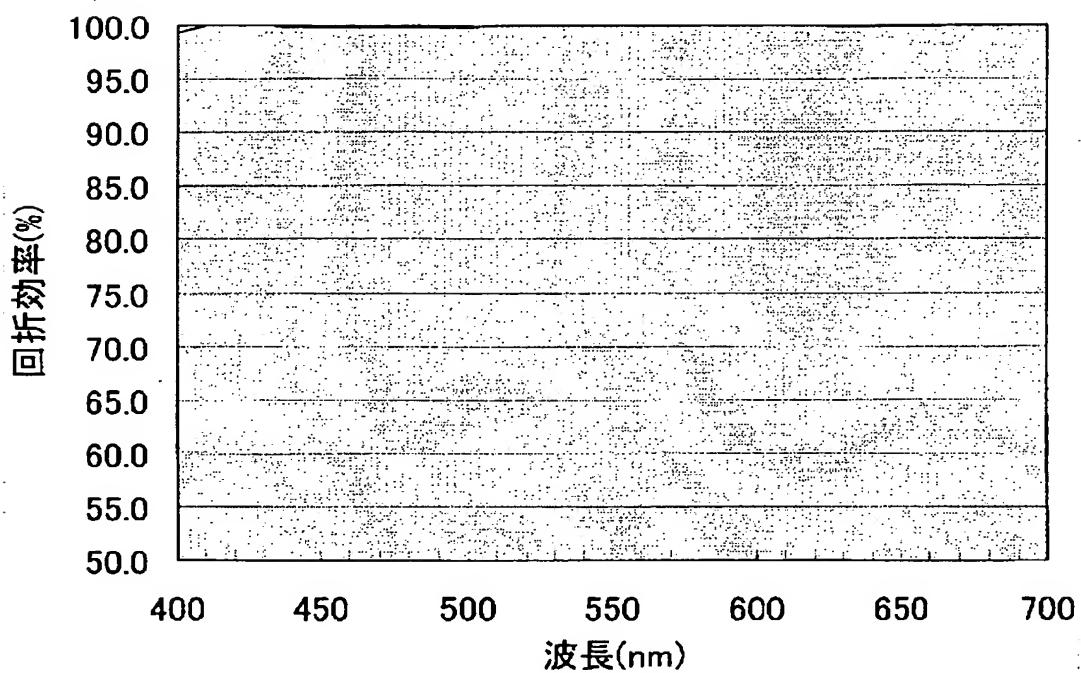


【図13】

UV 硬化前駆体 B 硬化物を用いた回折光学素子



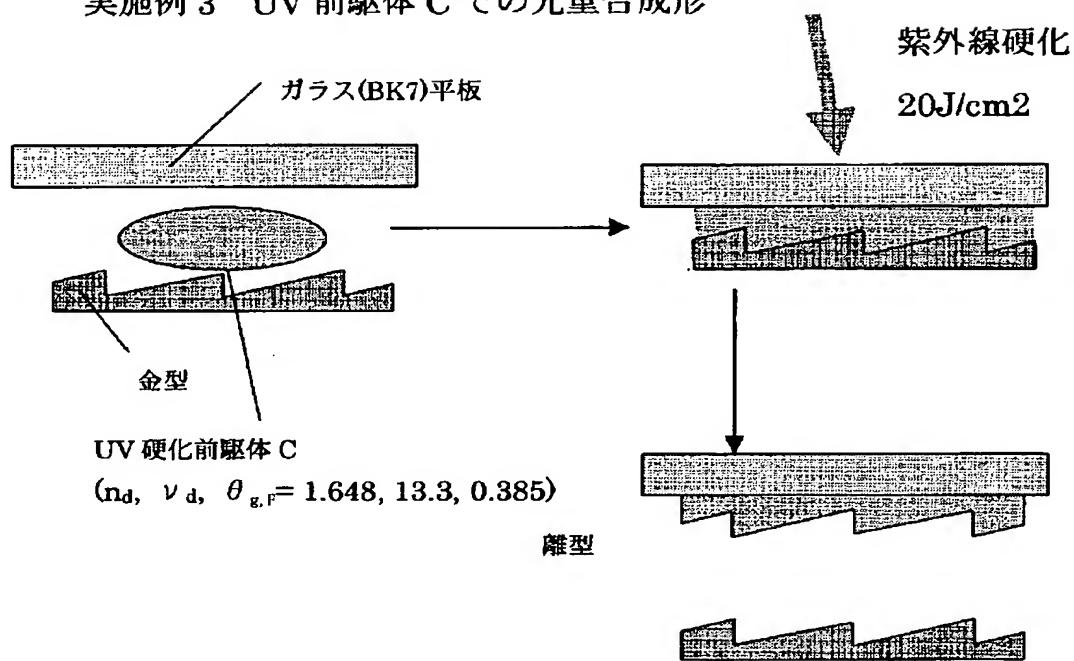
【図14】



実施例2の多層光学素子の回折効率

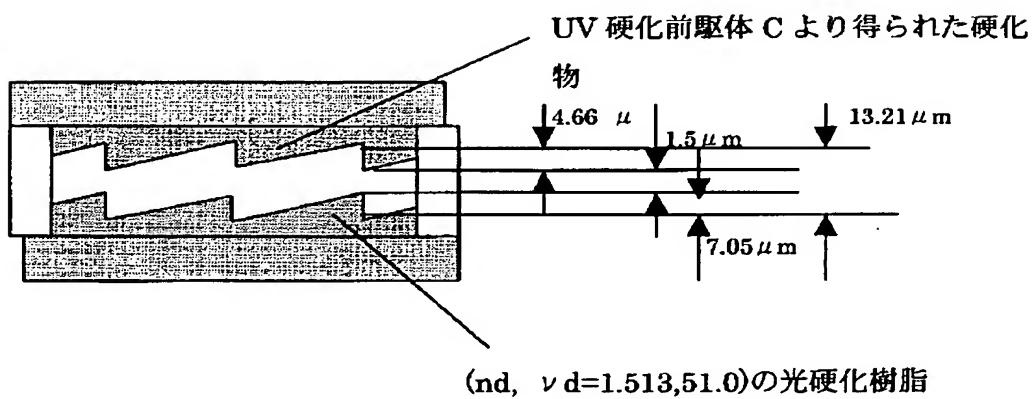
【図15】

実施例3 UV前駆体Cでの光重合成形

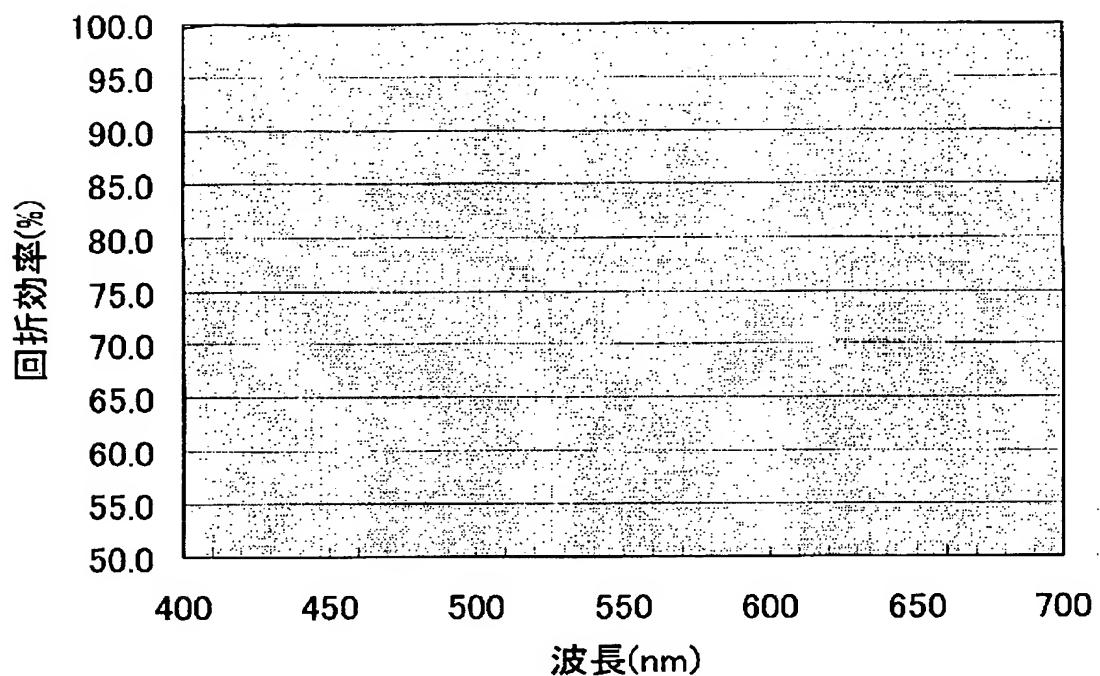


【図16】

UV 硬化前駆体 C 硬化物を用いた回折光



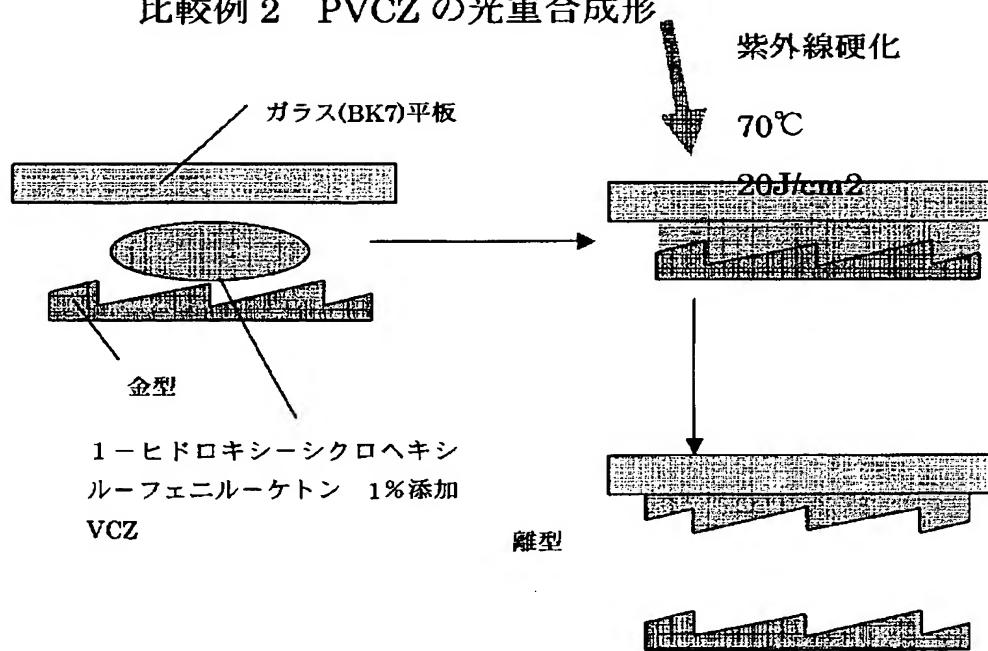
【図17】



実施例3の多層光学素子の回折効率

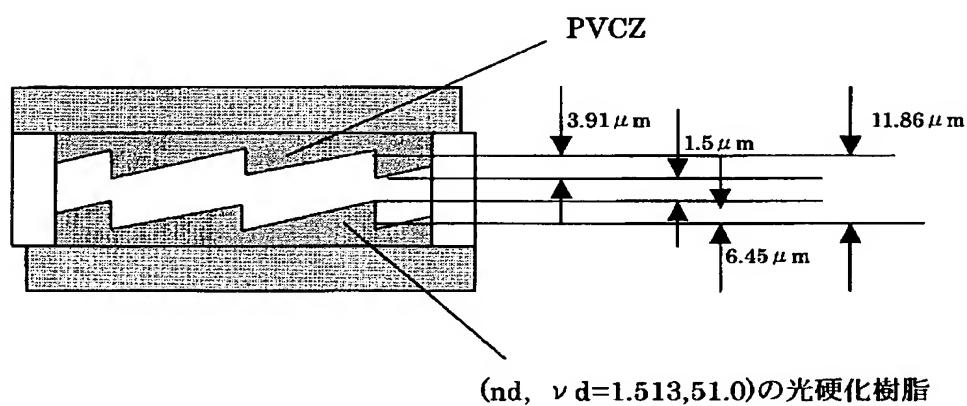
【図18】

比較例2 PVCZの光重合成形

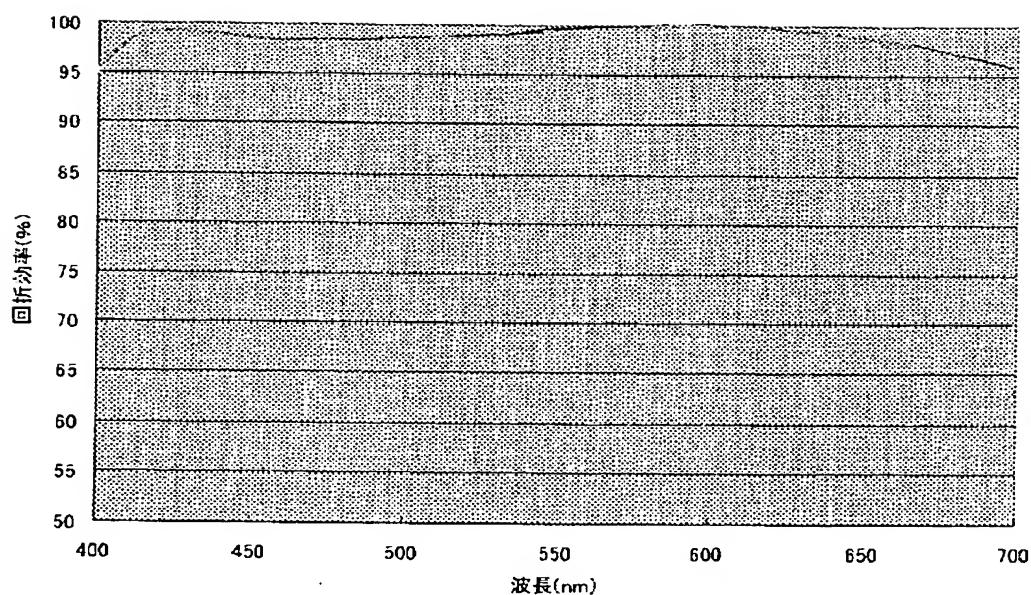


【図19】

比較例2 PVCZを用いた多層回折光学素子



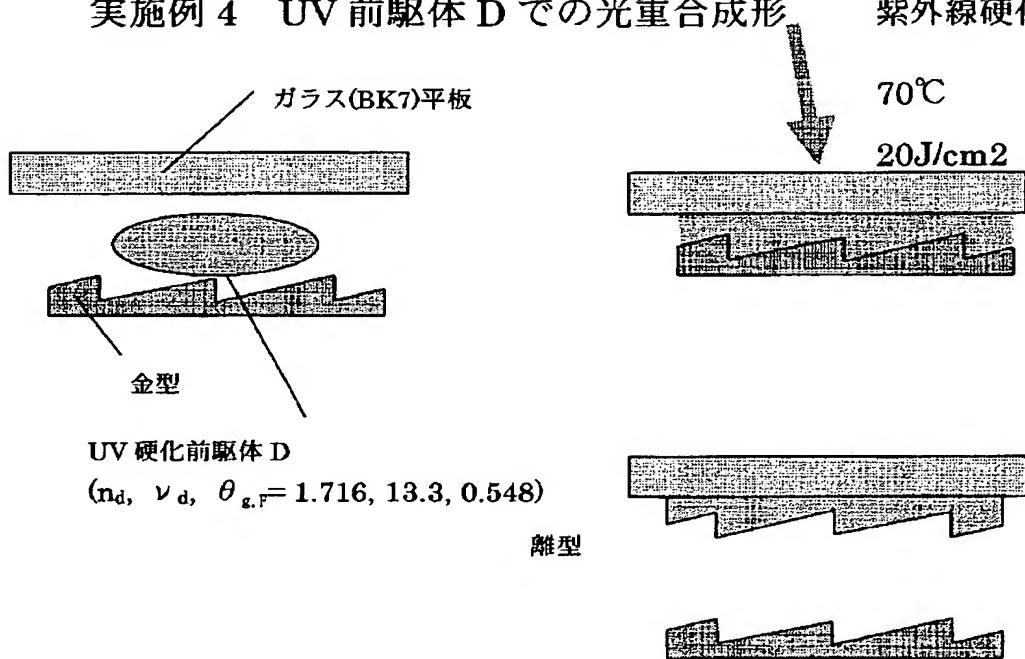
【図20】



比較例 2 の多層光学素子の回折効率

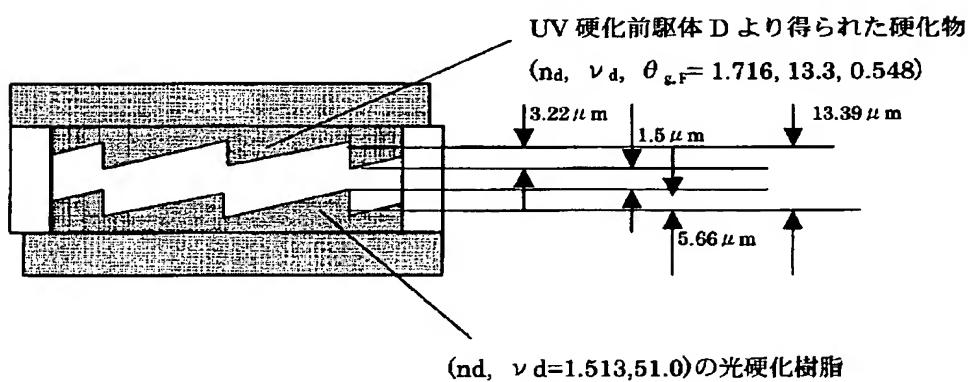
【図 21】

実施例 4 UV 前駆体 D での光重合成形

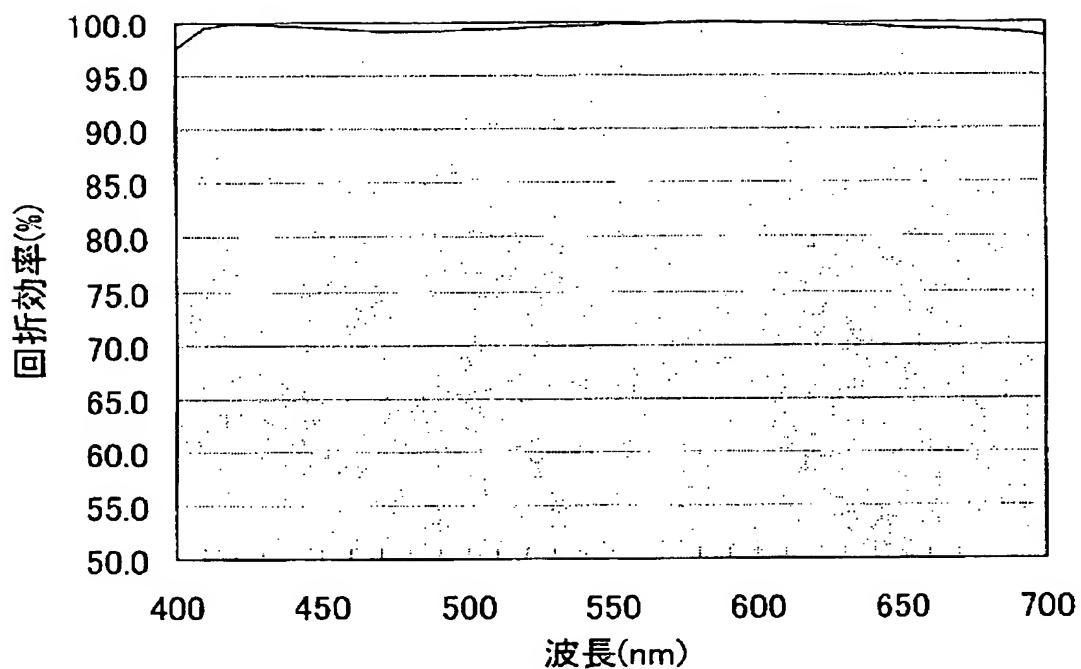


【図22】

UV硬化前駆体D硬化物を用いた回折光学素子



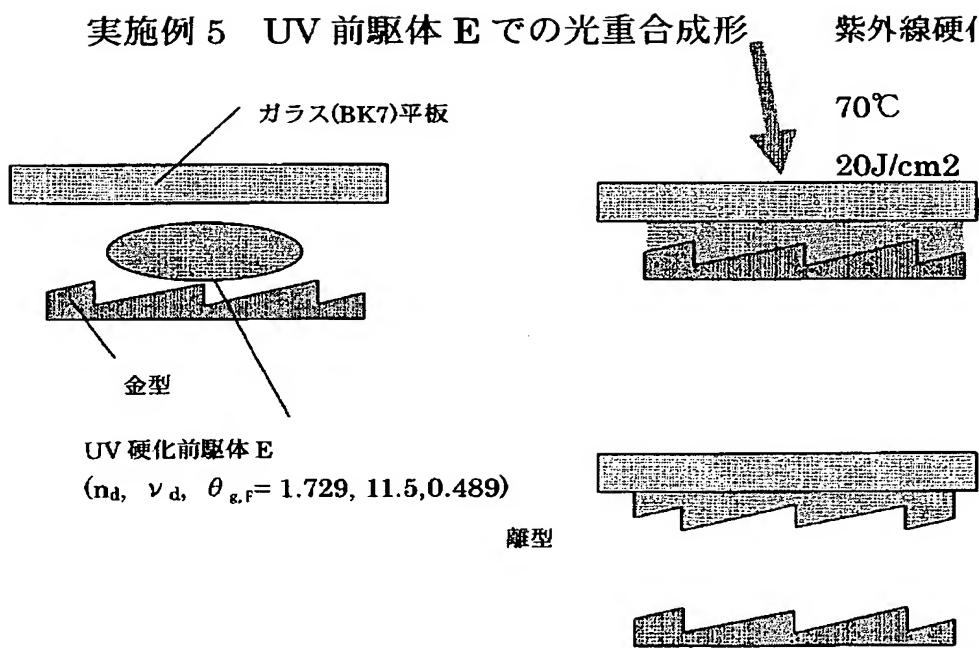
【図23】



実施例4の多層光学素子の回折効率

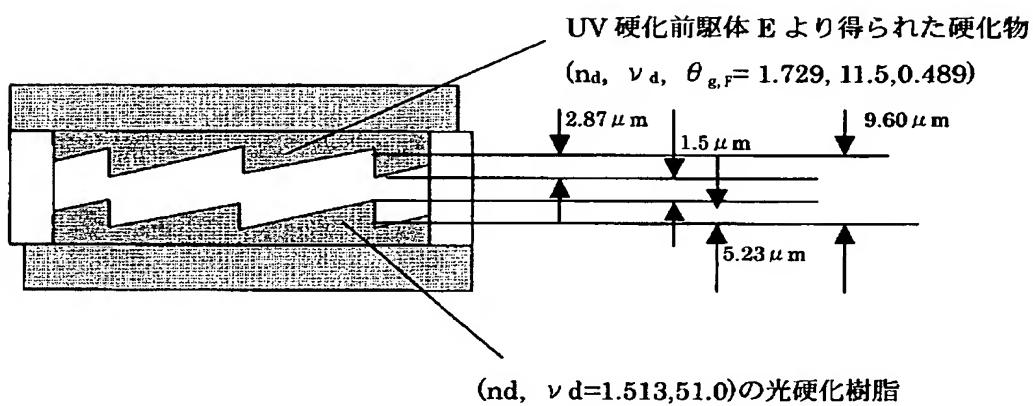
【図 24】

実施例 5 UV 前駆体 E での光重合成形

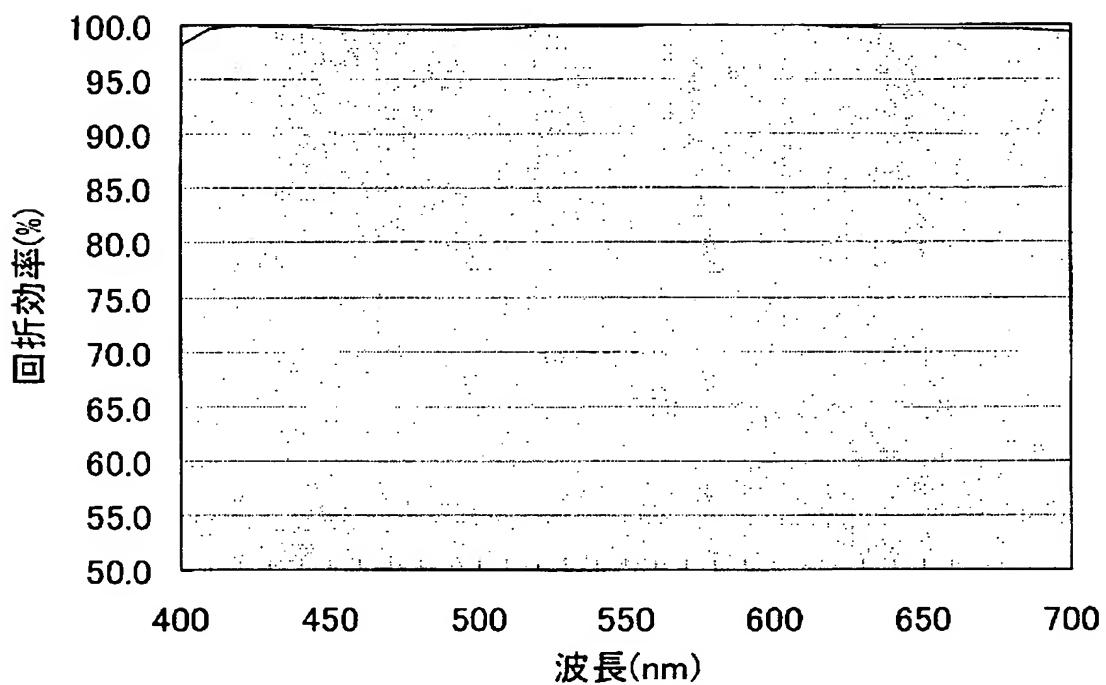


【図 25】

UV 硬化前駆体 E 硬化物を用いた回折光学素子



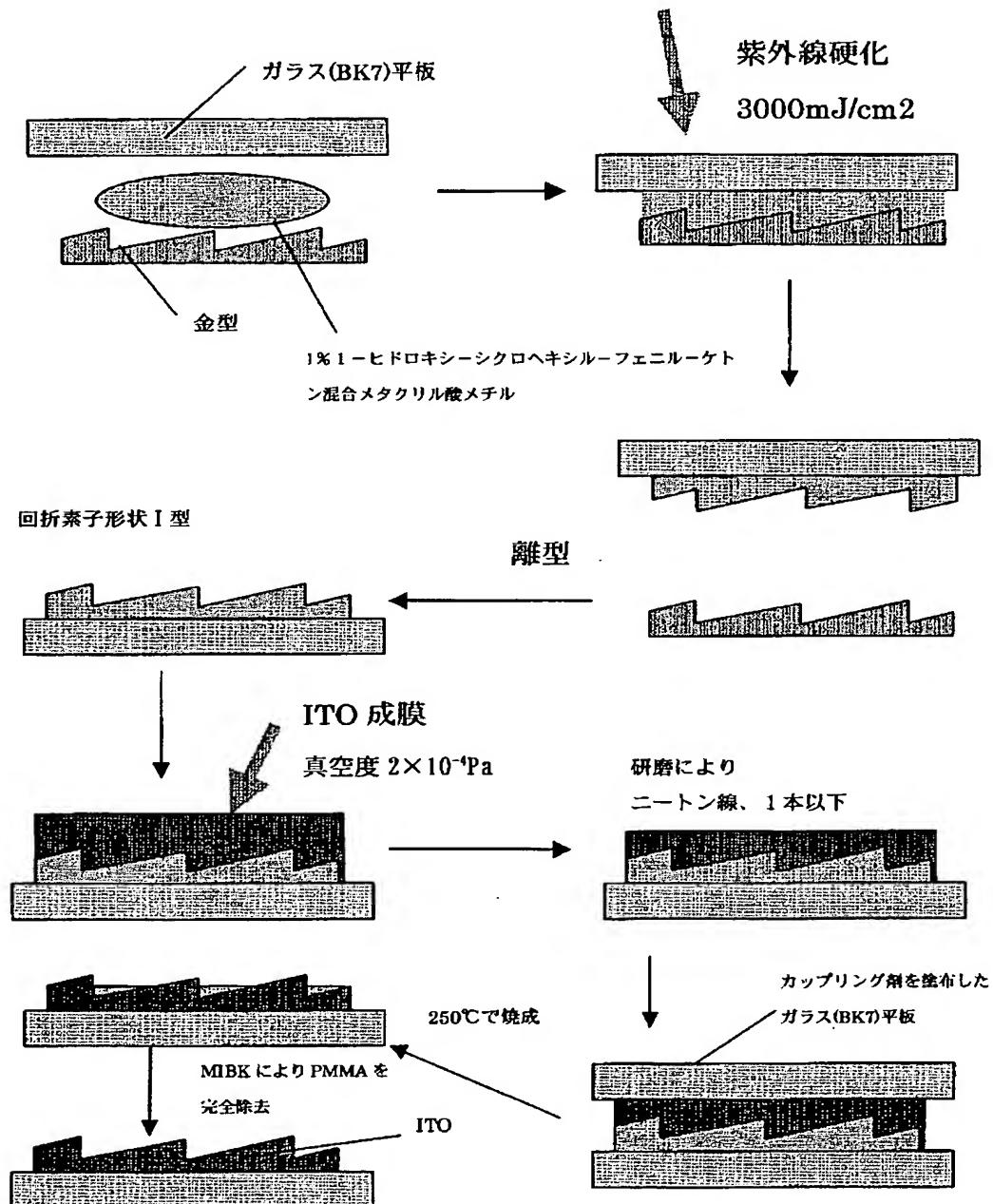
【図26】



実施例5の多層光学素子の回折効率

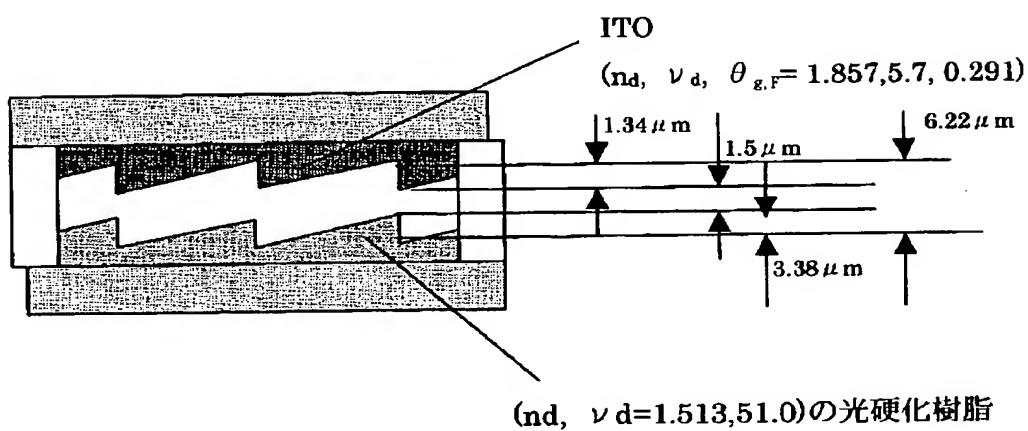
【図27】

実施例6 PMMAによる回折素子形状I型の作製

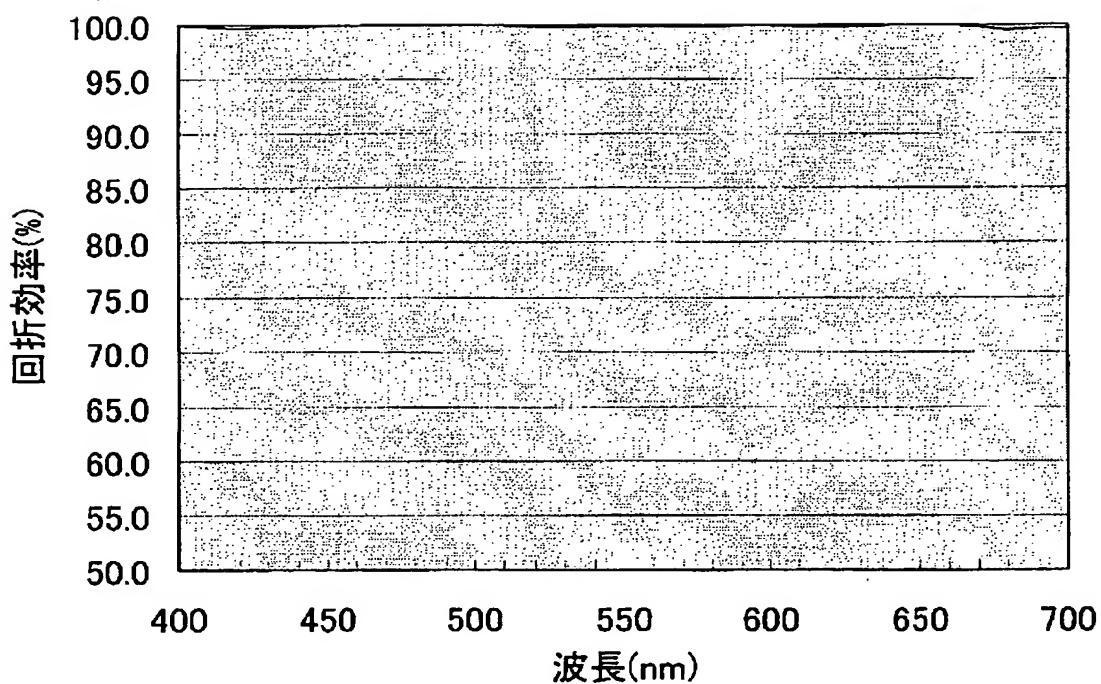


【図28】

ITO を用いた多層回折光学素子



【図29】



実施例6の多層光学素子の回折効率

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 回折光学素子の回折効率の波長依存性を改善すること。

【解決手段】 積層型回折光学素子の少なくとも一つの層にd線の屈折率n_dとアッペ数ν_dの関係が、

$$n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

であり、アッペ数ν_dと2次分散θ_g,Fの関係が、

$$\theta_{g,F} \leq -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$$

である材料を用いる。

【選択図】 図5

特願 2002-254711

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社